

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-086155

(43)Date of publication of application : 26.03.2002

---

(51)Int.Cl. C02F 1/50  
A61L 2/16  
A61L 2/18

---

(21)Application number : 2000-339276

(71)Applicant : KATAYAMA CHEM WORKS CO LTD

(22)Date of filing : 07.11.2000

(72)Inventor : NAKAMURA KEISUKE  
OKUMA MASATSUNE

(30)Priority

Priority number : 2000133709 Priority date : 02.05.2000 Priority country : JP  
2000209982 11.07.2000

JP

---

(54) STERILIZATION METHOD OF WATER SYSTEM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sterilization method of a sterilizing object water system by producing and using hypobromous acid and/or hypoiodous acid inexpensively, safely, and simply.

SOLUTION: (A) Peracetic acid or substance enabling production of hydrogen peroxide or a peracetic acid aqueous solution or a hydrogen peroxide aqueous solution and (B) a substance enabling feed of bromide ions and/or iodide ions or an aqueous solution containing bromide ions and/or iodide ions, are mixed in a sterilizing object water system or (A) a peracetic aqueous solution or a hydrogen peroxide aqueous solution is preliminarily mixed with (B) an aqueous solution containing bromide ions and/or iodide ions, and the obtained antiseptic- containing mixed solution is added to the sterilizing object water system to sterilize the water system.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-86155

(P2002-86155A)

(43) 公開日 平成14年3月26日 (2002.3.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード* (参考)
C 0 2 F 1/50	5 1 0 5 2 0 5 3 1	C 0 2 F 1/50	5 1 0 A 4 C 0 5 8 5 2 0 K 5 3 1 J 5 3 1 L 5 3 1 Q
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2000-339276 (P2000-339276)	(71) 出願人	000154727 株式会社片山化学工業研究所 大阪府大阪市東淀川区東淡路2丁目10番15号
(22) 出願日	平成12年11月7日 (2000.11.7)	(72) 発明者	中村 佳介 大阪府大阪市東淀川区東淡路2丁目10番15号 株式会社片山化学工業研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2000-133709 (P2000-133709)	(72) 発明者	大熊 正恒 大阪府大阪市東淀川区東淡路2丁目10番15号 株式会社片山化学工業研究所内
(32) 優先日	平成12年5月2日 (2000.5.2)	(74) 代理人	100065248 弁理士 野河 信太郎
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	F ターム (参考)	4C058 AA16 AA20 BB07 DD07 JJ07 JJ28
(31) 優先権主張番号	特願2000-209982 (P2000-209982)		
(32) 優先日	平成12年7月11日 (2000.7.11)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 水系の殺菌方法

## (57) 【要約】

【課題】 安価に、安全に、しかも簡便に次亜臭素酸および／または次亜ヨウ素酸を生成させ、これにより殺菌対象水系を殺菌する方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 (A) 過酢酸もしくは過酸化水素を生成し得る物質または過酢酸水溶液もしくは過酸化水素水溶液と、(B) 臭素イオンおよび／もしくはヨウ素イオンを供給し得る物質または臭素イオンおよび／もしくはヨウ素イオンを含有する水溶液とを、殺菌対象水系中で混合するか、または (A) 過酢酸水溶液または過酸化水素水溶液と、(B) 臭素イオンおよび／またはヨウ素イオンを含有する水溶液とを予め混合し、得られた殺菌剤含有混合液を殺菌対象水系に添加して、該水系を殺菌することとを特徴とする水系の殺菌方法により、上記の課題を解決する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 過酢酸もしくは過酸化水素を生成し得る物質または過酢酸水溶液もしくは過酸化水素水溶液と、(B) 臭素イオンおよび／もしくはヨウ素イオンを供給し得る物質または臭素イオンおよび／もしくはヨウ素イオンを含有する水溶液とを、殺菌対象水系中で混合して、該水系を殺菌することを特徴とする水系の殺菌方法。

【請求項2】 (A) 過酢酸水溶液または過酸化水素水溶液と、(B) 臭素イオンおよび／またはヨウ素イオンを含有する水溶液とを予め混合し、得られた殺菌剤含有混合液を殺菌対象水系に添加して、該水系を殺菌することを特徴とする水系の殺菌方法。

【請求項3】 成分(A)が、過酢酸または過酸化水素を生成し得る物質を水に溶解することによって得られる請求項1または2に記載の殺菌方法。

【請求項4】 成分(B)が、臭素イオンおよび／またはヨウ素イオンを供給し得る物質を水に溶解することによって得られる請求項1～3のいずれか1つに記載の殺菌方法。

【請求項5】 成分(A)がモル濃度0.000074～1mol/lの過酢酸水溶液であり、成分(B)がモル濃度0.00016～1mol/lのアルカリ金属の臭化物および／またはヨウ化物の水溶液であり、成分(A)と成分(B)とのモル比が1:1～1:10である請求項1～4のいずれか1つに記載の殺菌方法。

【請求項6】 成分(A)がモル濃度0.01～10mol/lの過酸化水素水溶液であり、成分(B)がモル濃度0.01～30mol/lの臭化水素酸および／またはヨウ化水素酸であり、成分(A)と成分(B)とのモル比が1:1～1:5である請求項1～4のいずれか1つに記載の殺菌方法。

【請求項7】 殺菌対象水系に添加する直前に殺菌剤含有混合液を調製することからなる請求項2～6のいずれか1つに記載の殺菌方法。

【請求項8】 殺菌対象水系における次亜臭素酸および／または次亜ヨウ素酸の有効濃度が、有効塩素濃度換算で0.01～2mg/lである請求項1～7のいずれか1つに記載の殺菌方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、各種水系、特に冷却水系の殺菌、および医療用機械器具の殺菌に好適な殺菌方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、次亜塩素酸などの塩素剤は、安全かつ信頼性の高い消毒剤、殺菌剤として広く用いられている。具体的には、次亜塩素酸は、上下水道、各種工業廃水、プールなどの水系の消毒や殺菌に用いられている。また、次亜塩素酸の水溶液は、消毒液や殺菌液と

して医療用機械器具の消毒や殺菌にも用いられている。

【0003】しかしながら、次亜塩素酸(HOCl)の殺菌力は、添加された水系のpHに依存し、酸性の水系では次亜塩素酸は優れた殺菌力を発揮するが、pHが6.5を超える中性～アルカリ性の水系では次亜塩素酸が次亜塩素酸イオン(OCl<sup>-</sup>)に解離されて、殺菌力が低下し、特にpHが8以上の水系ではその殺菌力が急激に低下する。また、少量であっても塩素剤の存在によって、水系を収容する構造物の鉄、銅、アルミニウム、ステンレスなどの金属材料の腐食問題も危惧される。

【0004】そこで、殺菌力がpH値に左右されず、かつ金属材料に対する腐食問題が生じにくい殺菌剤として次亜臭素酸(HOBr)が提案されている。次亜臭素酸は、強塩基の水溶液に臭素を作用させることにより得られるが、化学的に不安定であるために長期間の保存には耐え難い。そこで、ClO<sup>-</sup>を含有する次亜塩素酸塩とBr<sup>-</sup>を含有する臭化塩(例えば、臭化ナトリウム)を水系に添加する直前に混合して、該水系に添加する方法(特許第2716126号)、および臭素イオンを含有する水中にオゾン吹き込んで臭素イオンの80%以上を次亜臭素酸塩に変換した後、これをpH8～9の水系に注入する方法(特公平7-57721号)が提案されている。

【0005】しかしながら、これらの方法では、未反応の次亜塩素酸塩が水系に残り、所期の殺菌力が得られないという問題、および高価なオゾン発生装置を必要とするといったコストの問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、安価に、安全に、しかも簡便に次亜臭素酸および／または次亜ヨウ素酸を生成させ、これにより殺菌対象水系を殺菌する方法を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】この発明の発明者らは、殺菌対象水系に次亜臭素酸および／または次亜ヨウ素酸を存在させて水系を殺菌するにあたり、過酢酸もしくは過酸化水素を生成し得る物質または過酢酸水溶液もしくは過酸化水素水溶液と、臭素イオンおよび／もしくはヨウ素イオンを供給し得る物質または臭素イオンおよび／もしくはヨウ素イオンを含有する水溶液とを、殺菌対象水系中で混合するか、または過酢酸水溶液または過酸化水素水溶液と、臭素イオンおよび／またはヨウ素イオンを含有する水溶液とを予め混合し、得られた殺菌剤含有混合液を殺菌対象水系に添加することにより得られる次亜臭素酸および／または次亜ヨウ素酸が水系で有効な殺菌効果を発揮する事実を見出し、この発明を完成するに至った。

【0008】かくして、この発明によれば、(A) 過酢酸もしくは過酸化水素を生成し得る物質または過酢酸水溶液もしくは過酸化水素水溶液と、(B) 臭素イオンお

よび／もしくはヨウ素イオンを供給し得る物質または臭素イオンおよび／もしくはヨウ素イオンを含有する水溶液とを、殺菌対象水系中で混合して、該水系を殺菌することを特徴とする水系の殺菌方法が提供される。

【0009】また、この発明によれば、(A)過酢酸水溶液または過酸化水素水溶液と、(B)臭素イオンおよび／またはヨウ素イオンを含有する水溶液とを予め混合し、得られた殺菌剤含有混合液を殺菌対象水系に添加して、該水系を殺菌することを特徴とする水系の殺菌方法が提供される。なお、以下の説明において、「％」は特に断りのない限り、「重量％」を意味する。

【0010】

【発明の実施の形態】この発明で用いられる過酢酸を生成し得る物質としては、例えば、長瀬産業株式会社より販売されているバックマンラボラトリー株式会社製の「ビューサン(BUSAN)1000」が挙げられる。このビューサン1000は、水に溶解すると過酢酸を発生する粉末製剤であり、汎用性除菌剤として知られている。これを1g/lの濃度で水に溶解した場合、350mg/l程度の過酢酸が生成する。

【0011】また、過酢酸水溶液は、過酢酸濃度が所望の濃度になるように過酢酸または過酢酸を生成し得る物質を水に溶解することにより得られる。過酢酸としては、通常、工業用として市販されているものを用いることができ、例えば、過酢酸6％、酢酸32％、水54％および過酸化水素8％の組成のもの、過酢酸32％、酢酸4％および水64％の組成のもの、ならびに過酢酸26％、酢酸54％および水20％の組成のものなどが挙げられる。

【0012】この発明で用いられる過酸化水素を生成し得る物質としては、例えば、過ホウ酸、過炭酸、ペルオキシ硫酸などの無機過酸およびこれらの塩類(例えば、過炭酸ナトリウム)などが挙げられる。

【0013】また、過酸化水素水溶液は、過酸化水素濃度が所望の濃度になるように過酸化水素または過酸化水素を生成し得る物質を水に溶解することにより得られる。過酸化水素としては、通常、工業用として市販されている濃度3～60％の過酸化水素水溶液を用いることができる。

【0014】さらに、水中で発生させた過酸化水素を用いることもできる。過酸化水素を水中で発生させる方法としては、水またはアルカリ溶液の電気化学的分解、紫外線や放射線などの高エネルギー線を水に照射する方法あるいは水生の生物[例えば、*Poecillia velliifera*(メダカ目カダヤシ科)]による代謝などの方法が挙げられる。

【0015】この発明で用いられる臭素イオンおよび／もしくはヨウ素イオンを供給し得る物質としては、例えば、臭化ナトリウム、臭化カリウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウムなどのアルカリ金属の臭化物および

ヨウ化物などが挙げられる。

【0016】また、臭素イオンおよび／もしくはヨウ素イオンを含有する水溶液としては、臭素イオンまたはヨウ素イオンを供給し得る物質、すなわち、水中でイオンを解離して臭素イオンまたはヨウ素イオンを生成し得る物質、または臭化水素酸またはヨウ化水素酸を、所望の濃度になるように水に溶解することにより得られる。

【0017】上記のアルカリ金属の臭化物またはヨウ化物はいずれも工業的に安価に入手できる上、水に対する溶解度が高いことから特に好ましく、これらを水に溶解した水溶液は化学的に安定であり、長期間安定に保存できる。したがって、これらの水溶液を貯蔵タンクに保存し、必要量を随時用いることができる。

【0018】また、臭化水素酸およびヨウ化水素酸は、工業用に市販されている臭化水素水溶液(例えば、臭化水素酸、約47％)、ヨウ化水素水溶液(例えば、ヨウ化水素酸、約58％)を所望の濃度になるように水で希釈して用いることができる。

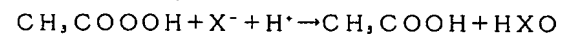
【0019】この発明においては、上記の過酢酸または過酸化水素の成分(A)と、臭素イオンおよび／またはヨウ素イオンの成分(B)とを、殺菌対象水系中で混合するか、または予め混合したものを殺菌対象水系に添加することにより得られる次亜臭素酸および／または次亜ヨウ素酸を殺菌有効成分として用いる。これらの成分(A)と成分(B)との組み合わせは、特に限定されないが、①過酢酸水溶液とアルカリ金属の臭化物またはヨウ化物の水溶液との組み合わせ、および②過酸化水素水溶液と臭化水素酸またはヨウ化水素酸との組み合わせが特に好ましい。

【0020】上記の①の組み合わせの場合、過酢酸水溶液における過酢酸のモル濃度は、0.000074～1mol/l、好ましくは0.01～0.5mol/l、より好ましくは0.05～0.1mol/lである。

【0021】また、アルカリ金属の臭化物および／またはヨウ化物の水溶液における臭化物および／またはヨウ化物のモル濃度は、0.00016～1mol/l、好ましくは0.05～0.5mol/l、より好ましくは0.05～0.1mol/lである。

【0022】各水溶液のモル濃度が上記の範囲であれば、各水溶液の取扱い性、安全性および溶解性、ならびに過酢酸と臭素イオンおよび／またはヨウ素イオンとの反応時間などの点で好ましい。過酢酸とアルカリ金属の臭化物および／またはヨウ化物とのモル比は1:1～1:10程度が好ましい。

【0023】過酢酸水溶液とアルカリ金属の臭化物および／またはヨウ化物の水溶液とを混合すると、次の反応式に従って、酢酸と次亜臭素酸および／または次亜ヨウ素酸が生成する。



(式中、XはBrまたはIを示す)

過酢酸水溶液のモル濃度が比較的低い場合には、アルカリ金属の臭化物および/またはヨウ化物のモル濃度を高く設定すれば、次亜臭素酸および/または次亜ヨウ素酸の生成反応が効率よく進行する。

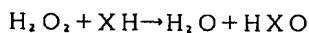
【0024】上記の反応は100%完結させる必要はなく、殺菌対象水系中に、殺菌有効量の次亜臭素酸および/または次亜ヨウ素酸が存在すれば、この発明の目的は達成される。なお、未反応の過酢酸はそれ自体が有効な殺菌剤であり、反応生成物である次亜臭素酸および/または次亜ヨウ素酸の殺菌作用と相俟って殺菌効果が発揮されるため、過酢酸の過剰添加はこの発明の好ましい実施態様の一つである。ただし、殺菌対象水系に過酢酸を25mg/l以上添加するのは、水系を収容する構造物の鉄系金属の腐食を惹起・誘引するおそれがあるため、避けるのが望ましい。その上、高濃度の過酢酸は取扱い上危険であり、分解しやすいので好ましくない。

【0025】前記の②の組み合わせの場合、使用される過酸化水素水溶液における過酸化水素のモル濃度は、0.01~10mol/l、好ましくは0.03~5mol/l、より好ましくは0.03~3mol/lである。

【0026】また、臭化水素酸および/またはヨウ化水素酸における臭化水素および/またはヨウ化水素のモル濃度は、0.01~30mol/l、好ましくは0.1~15mol/l、より好ましくは0.1~10mol/lである。

【0027】各水溶液のモル濃度が上記の範囲であれば、各水溶液の取扱い性、安全性および溶解性、ならびに過酸化水素と臭素イオンおよび/またはヨウ素イオンとの反応時間などの点で好ましい。過酸化水素と臭化水素および/またはヨウ化水素とのモル比は1:1~1:5程度が好ましい。

【0028】過酸化水素水溶液と臭化水素酸および/またはヨウ化水素酸とを混合すると、次の反応式に従って、水と次亜臭素酸および/または次亜ヨウ素酸が生成する。



(式中、XはBrまたはIを示す)

過酸化水素水溶液のモル濃度が比較的低い場合には、臭化水素酸および/またはヨウ化水素のモル濃度を高く設定すれば、次亜臭素酸および/または次亜ヨウ素酸の生成反応が効率よく進行する。

【0029】殺菌対象水系中に、殺菌有効量の次亜臭素酸および/または次亜ヨウ素酸が存在すれば、この発明の目的は達成されるが、未反応の過酸化水素は、反応生成物である次亜臭素酸および/または次亜ヨウ素酸を分解したり、水系を収容する構造物の鉄系金属の腐食を惹起・誘引するおそれがある。したがって、臭化水素酸および/またはヨウ化水素酸を過酸化水素に対して過剰量用いるのが好ましい。

【0030】過酢酸とアルカリ金属の臭化物および/またはヨウ化物との反応、および過酸化水素と臭化水素お

よび/またはヨウ化水素との反応は、比較的短時間に進行する。例えば、過酢酸水溶液とアルカリ金属の臭化物および/またはヨウ化物とを混合したとき、または過酸化水素と臭化水素酸および/またはヨウ化水素酸とを混合したときに生成する次亜臭素酸および/または次亜ヨウ素酸の濃度は速やかに上昇し、前者では約5分後、後者では約3分後に最大値に達し、その後、次亜臭素酸および/または次亜ヨウ素酸が徐々に分解して、殺菌効果が減衰する傾向があるので、殺菌対象水系中で両水溶液を混合するか、または殺菌対象水系に添加する直前に両水溶液を予め混合するのが好ましい。

【0031】本発明の方法を実施するに際しては、過酢酸水溶液または過酸化水素水溶液と、臭素イオンおよび/またはヨウ素イオンを含有する水溶液とを、それぞれ専用の混合槽で混合し、得られた混合液を殺菌対象水系に添加してもよいが、通常、対象水系に薬剤を添加するために設けられている既設の細配管を用いて、混合および添加を行うのが簡便である。すなわち、既設の細配管に過酢酸水溶液または過酸化水素水溶液と、臭素イオンおよび/またはヨウ素イオンを含有する水溶液とを別々に注入し、殺菌対象水系に到る途中で両水溶液を合流させて混合し、そのまま殺菌対象水系に添加するのが簡便である。

【0032】また、過酢酸または過酸化水素を生成し得る物質、ならびに臭素イオンおよび/またはヨウ素イオンを供給し得る物質が殺菌対象水に速やかに溶解し、生成した過酢酸または過酸化水素と、臭素イオンおよび/またはヨウ素イオンとが速やかに反応して、次亜臭素酸および/または次亜ヨウ素酸が生成するのであれば、過酢酸または過酸化水素を生成し得る物質、臭素イオンおよび/またはヨウ素イオンを供給し得る物質を粉末形態で殺菌対象水系に添加してもよい。例えば、過酢酸を発生する粉末(ビューサン1000)と臭化ナトリウム粉末の組み合わせの場合には、この方法を採用できる。

【0033】上記のように各物質を粉末形態で用いる場合には、両者を別々に殺菌対象水系に添加してもよいが、両者を予め混合した粉末製剤として、または粉末製剤を硫酸カルシウムなどのバインダーを用いてプレス成型したタブレット剤として用いることもできる。各物質の配合割合は、殺菌対象水系中で所期の濃度の次亜臭素酸および/または次亜ヨウ素酸が生成するように適宜設定すればよい。このように、取り扱われる物質が固体であれば、輸送、貯蔵、作業性などの点で有利である。

【0034】この発明において、殺菌対象水系における次亜臭素酸および/または次亜ヨウ素酸の有効濃度は、殺菌対象微生物の種類、数、殺菌対象水系の温度、pH、栄養源および/または有機物の存在などにより異なるが、通常、殺菌対象水に対して有効塩素濃度換算で0.01~2mg/lであり、好ましくは0.5~1mg/lである。殺菌対象水系における次亜臭素酸および

／または次亜ヨウ素酸の濃度が上記の範囲であれば、対象水系を収容する構造物の金属材料に悪影響を与えることなく、優れた殺菌効果が得られる。

【0035】この発明の殺菌方法では、この発明の効果を阻害しない範囲で、公知の殺菌成分や防食成分を併用することができる。そのような公知の殺菌剤としては、2-ニトロ-2-ブプロモ-1, 3-ブロボンジオール、2, 2-ジブプロモ-2-ニトロエタノール、2, 2-ジブプロモ-3-ニトロブプロビオンアミドなどの有機臭素系化合物が挙げられる。また、公知の防食剤としては、リン酸ナトリウム、リン酸カリウムなどのリン酸塩、1, 1-ヒドロキシエタンジホスホン酸ナトリウム、1, 1-ヒドロキシエタンジホスホン酸などのホスホン酸塩などが挙げられる。

【0036】この発明の殺菌方法における殺菌対象水系としては、工業用水、海水、湖沼水、河川水などを使用している石油化学工場、化学工場、火力・原子力発電所などの各種工場における冷却水系統、洗浄水系統、排水（廃水）処理系統、および紙・パルプ工場における抄紙工程水系統やパルプスラリーなどが挙げられる。

【0037】また、この発明の殺菌方法は、各種工業製品および医療用機械器具などの各種器具の消毒や殺菌にも応用できる。具体的には、過酢酸水溶液または過酸化水素水溶液と、臭素イオンおよび／またはヨウ素イオンを含有する水溶液との混合液を消毒液または殺菌液として、これに各種工業製品または医療用機械器具を浸漬することにより、器具の消毒や殺菌が行われる。

【0038】

【実施例】この発明を実施例により具体的に説明するが、この発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0039】混合液の調製

調製例1

過酢酸（アルドリッチ社製、試薬、酢酸希釈32重量％溶液）と臭化ナトリウム（キシダ化学株式会社製、特級試薬）またはヨウ化カリウム（キシダ化学株式会社製、特級試薬）を用いて、混合液を調製した。まず、過酢酸をイオン交換水で希釈して、過酢酸のモル濃度1 mol/

＊1, 0.1 mol/lおよび0.01 mol/lの過酢酸水溶液を調製した。また、臭化ナトリウムをイオン交換水に溶解して、臭素イオンのモル濃度1 mol/l、0.1 mol/lおよび0.01 mol/lの臭化ナトリウム水溶液を調製した。さらに、ヨウ化カリウムをイオン交換水に溶解して、ヨウ素イオンのモル濃度0.1 mol/lのヨウ化カリウム水溶液を調製した。

【0040】表1に示すモル濃度および容量の過酢酸水溶液と臭化ナトリウム水溶液またはヨウ化カリウム水溶液とを、試験管に入れて5分間混合し、過酢酸と臭化ナトリウムまたはヨウ化カリウムとを反応させて、混合液を得た。次いで、混合液に水酸化ナトリウムを添加して、混合液がアルカリ性（pH10程度）になるように調整した。得られた混合液をイオン交換水1リットルに添加し、これを試験水とした。

【0041】調製例2

35%過酸化水素（三菱瓦斯化学株式会社製、食品添加物）と47%臭化水素酸（キシダ化学株式会社製、特級試薬）を用いて、混合液を調製した。まず、35%過酸化水素をイオン交換水で希釈して、表2に示すモル濃度の過酸化水素水溶液を調製した。また、47%臭化水素酸をイオン交換水で希釈して、表2に示すモル濃度の臭化水素酸を調製した。

【0042】表2に示すモル濃度および容量の過酸化水素水溶液と臭化水素酸とを、試験管に入れて3分間混合し、過酸化水素と臭化水素酸とを反応させて、混合液を得た。次いで、得られた混合液をイオン交換水1リットルに添加し、これを試験水とした。試験液のpHは7.1～8.2の範囲であった。

【0043】試験水の次亜臭素酸濃度の測定1

調製例1の試験水中の次亜臭素酸または次亜ヨウ素酸濃度（有効塩素濃度換算）をオルトトリジン法で測定した。比較として、過酢酸水溶液または臭化ナトリウム水溶液のみの試験水についても、上記と同様にして、有効塩素濃度を測定した。得られた結果を、用いた水溶液のモル濃度および容量と共に表1に示す。

【0044】

【表1】

No.	過酢酸水溶液			ハロゲン化合物水溶液			有効塩素濃度 mgCl/l	モル数 mol
	モル濃度 mol/l	容量 ml	モル数 mol	化合物	モル濃度 mol/l	容量 ml		
1	1	0.1	$1.0 \times 10^{-4}$	NaBr	1	0.1	$1.0 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-6}$
2	0.1	1	$1.0 \times 10^{-4}$	NaBr	0.1	1	$1.0 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-5}$
3	0.1	0.1	$1.0 \times 10^{-5}$	NaBr	0.1	1	$1.0 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-6}$
4	0.1	0.5	$5.0 \times 10^{-5}$	NaBr	0.1	1	$1.0 \times 10^{-4}$	$6.3 \times 10^{-6}$
5	0.1	0.5	$5.0 \times 10^{-5}$	NaBr	0.1	2	$2.0 \times 10^{-4}$	$6.3 \times 10^{-6}$
6	0.1	1	$1.0 \times 10^{-4}$	NaBr	0.1	2	$2.0 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-5}$
7	0.01	5	$5.0 \times 10^{-5}$	NaBr	0.1	3	$3.0 \times 10^{-4}$	$3.8 \times 10^{-5}$
8	0.01	5	$5.0 \times 10^{-5}$	NaBr	0.1	5	$5.0 \times 10^{-4}$	$6.3 \times 10^{-6}$
9	0.1	1	$1.0 \times 10^{-4}$	KI	0.1	1	$1.0 \times 10^{-4}$	測定不能
10	---	---	---	NaBr	1	0.1	$1.0 \times 10^{-4}$	不検出
11	1	0.1	$1.0 \times 10^{-4}$	NaBr	---	---	---	不検出

【0045】1 mol/l過酢酸水溶液0.1 mlと1 mol/l 50 臭化ナトリウム水溶液0.1 mlとの混合液では、混合

中に強いハロゲン臭が発生し、混合液が黄色に変化した。対応する試験水の有効塩素濃度は0.2 mgCl/lであった (No. 1)。0.1 mol/l 過酢酸水溶液 1 ml と 0.1 mol/l 臭化ナトリウム水溶液 1 ml との混合液では、混合中にわずかにハロゲン臭が発生し、混合液が黄色に変化した。対応する試験水の有効塩素濃度は1.0 mgCl/lであった (No. 2)。上記の結果から、過酢酸と臭化ナトリウムとをモル比1:1で反応させる場合であっても、それぞれの溶液が希薄なときは反応が起こり難いことがわかる。

【0046】種々の濃度および容量の過酢酸水溶液と臭化ナトリウム水溶液とを組み合わせ、調製した混合液を用いた試験水の有効塩素濃度は0.1~1.0 mgCl/lであった (No. 3~8)。0.1 mol/l 過酢酸水溶液 1 ml と、臭化ナトリウム水溶液の代わりに0.1 mol/l ヨウ化カリウム水溶液 1 ml とから調製した混合液を用いた試験水の有効塩素濃度は、オルトリジン法では測定不能であったが、この試験水はでんぶん溶液を添加することにより、青色を呈した (No. 9)。

【0047】1 mol/l 過酢酸水溶液 1 ml のみ、および \*20

No.	過酸化水素水溶液			臭化水素酸			有効塩素濃度	モル数
	モル濃度 mol/l	容量 ml	モル数 mol	モル濃度 mol/l	容量 ml	モル数 mol		
12	3.0	0.005	$1.5 \times 10^{-5}$	8.6	0.005	$4.3 \times 10^{-5}$	0.1	$1.3 \times 10^{-6}$
13	3.0	0.005	$1.5 \times 10^{-5}$	8.6	0.020	$1.7 \times 10^{-4}$	0.1	$1.3 \times 10^{-6}$
14	3.0	0.010	$3.0 \times 10^{-5}$	8.6	0.010	$8.6 \times 10^{-5}$	0.2	$2.6 \times 10^{-6}$
15	3.0	0.015	$4.5 \times 10^{-5}$	8.6	0.015	$1.3 \times 10^{-4}$	0.3	$3.8 \times 10^{-6}$
16	3.0	0.020	$6.0 \times 10^{-5}$	8.6	0.020	$1.7 \times 10^{-4}$	0.4	$6.0 \times 10^{-6}$
17	3.0	0.025	$7.5 \times 10^{-5}$	8.6	0.025	$2.2 \times 10^{-4}$	0.5	$6.3 \times 10^{-6}$
18	3.0	0.030	$9.1 \times 10^{-5}$	8.6	0.030	$2.6 \times 10^{-4}$	0.6	$7.5 \times 10^{-6}$
19	3.0	0.050	$1.5 \times 10^{-4}$	8.6	0.050	$4.3 \times 10^{-4}$	1.0	$1.3 \times 10^{-5}$
20	3.0	0.187	$5.9 \times 10^{-4}$	8.6	---	---	不検出	---
21	---	---	---	8.6	0.100	$8.6 \times 10^{-4}$	不検出	---

【0051】種々の濃度および容量の過酸化水素水溶液と臭化水素酸とを組み合わせ、調製した混合液を用いた試験水の有効塩素濃度は0.1~1.0 mgCl/lであった (No. 12~19)。

【0052】3.0 mol/l 過酸化水素水溶液 0.187 ml のみ、および8.6 mol/l 臭化水素酸 0.100 ml のみを用いて試験水とした場合には、有効塩素は検出されなかった (No. 20およびNo. 21)。このことから過酸化水素のみ、臭素イオンのみでは、次亜臭素酸が生成しないことがわかる。

【0053】また、実験から過酸化水素と臭素イオンのモル比が1:3程度である場合に、次亜臭素酸の生成反応が起こることがわかる。

【0054】過酢酸水溶液と臭化ナトリウム水溶液との混合液の殺菌効果確認試験

グラム陽性菌とグラム陰性菌を含む溶液を調製し (初期菌数:  $4.3 \times 10^7$  個/ml)、得られた溶液 1 リットルを容量 1 リットルのビーカーに採取した。2.5%

\* 1 mol/l 臭化ナトリウム水溶液 1 ml のみを用いて試験水とした場合には、有効塩素は検出されなかった (No. 10およびNo. 11)。このことから過酢酸のみ、臭素イオンのみでは、次亜臭素酸が生成しないことがわかる。

【0048】No. 9の結果から、臭素イオンだけでなくヨウ素イオンでも過酢酸との反応が進行することがわかる。また、実験から過酢酸と臭素イオンのモル比が1:1~1:10である場合に、次亜臭素酸の生成反応が起こることがわかる。

【0049】試験水の次亜臭素酸濃度の測定2  
調製例2の試験水中の次亜臭素酸 (有効塩素濃度換算) をオルトリジン法で測定した。比較として、過酸化水素水溶液または臭化水素酸のみの試験水についても、上記と同様にして、有効塩素濃度を測定した。得られた結果を、用いた水溶液のモル濃度および容量と共に表2に示す。

【0050】

【表2】

過酢酸水溶液 (A液) 1 ml と 1.0% 臭化ナトリウム水溶液 (B液) 1 ml を混合し、3分間反応させた混合液をビーカーに添加した。混合液を添加してから1時間、3時間および6時間経過後に、ビーカーの溶液に細菌数測定簡易培養基イージカルトを浸漬し、簡易的に溶液中の菌数を測定した。また、24時間経過後に標準寒天培地法により溶液中の菌数を測定した。

【0055】また、A液、B液を共に添加しないもの (ブランク)、A液、B液のいずれか一方を添加したものについても、上記と同様にして菌数を測定した。得られた結果を表3および図1に示す。図中、①はブランク、②はA液のみ、③はB液のみ、④はA液とB液の混合液の場合を示す。なお、図1にはグラム陽性菌とグラム陰性菌を含む溶液の初期菌数の測定結果を併せて示す。

【0056】

【表3】

	菌数 (個/ml)			
	1時間後	3時間後	6時間後	24時間後
①ブランク	$4.7 \times 10^6$	$4.3 \times 10^6$	$5.1 \times 10^6$	$7.2 \times 10^7$
②A液	$7.7 \times 10^5$	$9.1 \times 10^5$	$6.2 \times 10^5$	$8.9 \times 10^5$
③B液	$8.3 \times 10^6$	$5.5 \times 10^6$	$7.6 \times 10^6$	$5.4 \times 10^6$
④A液+B液	$1.2 \times 10^4$	$5.0 \times 10^4$	$2.1 \times 10^4$	$3.5 \times 10^4$

【0057】表3および図1から、A液とB液の混合液、すなわち過酢酸水溶液と臭化ナトリウム水溶液との混合液が優れた殺菌効果を有していることがわかる。

【0058】過酸化水素水溶液と臭化水素酸との混合液の殺菌効果確認試験

表4に示す溶液を調製し（初期菌数： $1 \times 10^7$ 個/ml）、得られた溶液1リットルを容量1リットルのビーカーに採取した。表2に示す過酸化水素水溶液と臭化水\*

\* 素酸を混合し、3分間反応させた混合液（No. 12～19）を表5に示す有効塩素濃度になるようにビーカーに添加した。混合液を添加してから30分間経過後に、ビーカーの溶液に細菌数測定簡易培基イージカルトを浸漬し、簡易的に溶液中の菌数を測定した

【0059】

【表4】

項 目	試験水
pH	8.5
酸消費量 (pH 4.8) (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	125
全硬度 (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	250
カルシウム硬度 (mgCaCO <sub>3</sub> /l)	200
塩化物イオン (mgCl <sup>-</sup> /l)	125
硫酸イオン (mgSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /l)	75
イオン状シリカ (mgSiO <sub>2</sub> /l)	35

【0060】得られた結果を添加した混合液の有効塩素濃度と共に表5に示す。

【0061】

【表5】

No.	有効塩素濃度 (mgCl/l)	菌数 (個/ml)
12	0.1	$1.0 \times 10^7$
13	0.1	$1.0 \times 10^7$
14	0.2	$1.0 \times 10^7$
15	0.3	$1.0 \times 10^7$
16	0.4	$1.0 \times 10^7$
17	0.5	$1.0 \times 10^4$
18	0.6	$1.0 \times 10^3$
19	1.0	< 100

\* 水に溶解すると過酢酸を発生する粉末、ビューサン1000（バックマンラボラトリーズ株式会社製）と臭化ナトリウム（キシダ化学株式会社製、特級試薬）を用いて、混合液を調製した。まず、表6に示す重量のビューサン1000および臭化ナトリウムをイオン交換水100mlに添加・溶解して、混合液を調製した。調製5分後に混合液中の次亜臭素酸（有効塩素濃度換算）をオルトリジン法で測定した。得られた結果を、用いた水溶液のモル濃度（臭化ナトリウムのみ）および容量と共に表6に示す。

【0064】なお、ビューサン1000を1g/lの濃度で水に溶解した場合、最低でも0.35g/lの過酢酸が発生するので、Wgのビューサン1000を100mlの水に溶解したときの水溶液中の過酢酸（分子量76）のモル濃度は、次式により求められる。

過酢酸のモル濃度 =  $0.35 / 0.1 \times W / 76$

【0065】

【表6】

【0062】表5から、過酸化水素水溶液と臭化水素酸の混合液は、有効塩素濃度0.5mgCl/l以上で優れた殺菌効果を有していることがわかる。

【0063】試験水の次亜臭素酸濃度の測定3

※

No.	ビューサン1000		臭化ナトリウム		有効塩素濃度 mgCl/l	モル数 mol
	重量 g	重量 g	モル数 mol	モル数 mol		
22	0.0030	0.0030	$2.9 \times 10^{-6}$	0.4	$5.0 \times 10^{-7}$	
23	0.0016	0.0016	$1.6 \times 10^{-6}$	0.2	$2.5 \times 10^{-7}$	
24	0.0500	0.0500	$4.8 \times 10^{-4}$	20.0	$2.5 \times 10^{-4}$	
25	0.0030	0.0060	$5.8 \times 10^{-6}$	0.5	$6.3 \times 10^{-7}$	
26	0.0030	0.0120	$1.2 \times 10^{-4}$	1.0	$1.3 \times 10^{-6}$	
27	0.0060	0.0030	$2.9 \times 10^{-6}$	1.0	$1.3 \times 10^{-6}$	
28	0.0120	0.0030	$2.9 \times 10^{-6}$	2.0	$2.5 \times 10^{-6}$	
29	0.0030	-	-	-	不検出	

【0066】過酢酸を発生する粉末と臭化ナトリウムとの殺菌効果確認試験

予め、グラム陽性菌とグラム陰性菌を含む溶液を調製し（初期菌数： $1.0 \times 10^7$ 個/ml）、得られた溶液



(8)

特開 2002-86155

13

14

1リットルを容量1リットルのビーカーに採取した。次に、過酢酸を発生する粉末（ビューサン1000）0.015gと、臭化ナトリウム（キンダ化学株式会社製、特級試薬）0.015gとをビーカーに同時に添加し、5分間攪拌した。攪拌後、標準寒天培地法により溶液中の菌数を測定した。また、無添加のもの（ブランク）についても、上記と同様にして菌数を測定した。得られた結果を表7に示す。

【0067】

【表7】

試 験	菌数 (個/ml)
ビューサン1000+臭化Na	不検出
Blank	$1.0 \times 10^9$

【0068】表7から、過酢酸を生成し得る物質と臭素イオンを供給し得る物質を粉末形態で殺菌対象水系に添加しても、優れた殺菌効果が発揮されることがわかる。\*

\*【0069】

【発明の効果】この発明における水系の殺菌方法は、殺菌力が殺菌対象水系のpHの変化に左右されず、かつ水系を収容する構造物の金属材料を腐食させにくい次亜臭素酸および／または次亜ヨウ素酸を安価に、安全に、しかも簡便にオンサイト（殺菌対象水系）で生成させて、殺菌対象水系を顕著に殺菌することができる。また、この方法は、未反応の原料である過酢酸水溶液または過酸化水素水溶液との併用効果と相俟って、水量や水系の性状が変化しても次亜臭素酸および／または次亜ヨウ素酸の濃度を上昇させることなく、殺菌対象水系を顕著に殺菌することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】薬剤添加1時間後、3時間後および6時間後の溶液中の菌数測定の結果を示す図である。

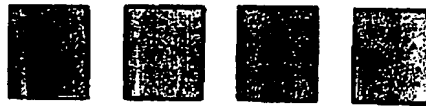
【図1】

細菌数測定簡易培養基イージカルトによる溶液中の菌数測定の結果

初期



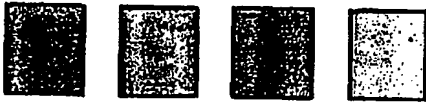
薬剤添加  
1時間後



薬剤添加  
3時間後



薬剤添加  
6時間後



①ブランク ②A液のみ ③B液のみ ④A液+B液

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C02F 1/50  
A61L 2/16  
2/18

識別記号

540

FI

C02F 1/50  
A61L 2/16  
2/18

テーマコード（参考）

540B  
A